

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3409831号

(P3409831)

(45)発行日 平成15年5月26日(2003.5.26)

(24)登録日 平成15年3月20日(2003.3.20)

(51)Int.Cl.⁷
H 0 1 L 21/3205
21/768

識別記号

F I.
H 0 1 L 21/88
21/90

R
A

請求項の数 6 (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平9-30432
(22)出願日 平成9年2月14日(1997.2.14)
(65)公開番号 特開平10-229084
(43)公開日 平成10年8月25日(1998.8.25)
審査請求日 平成12年12月22日(2000.12.22)

(73)特許権者 000004226
日本電信電話株式会社
東京都千代田区大手町二丁目3番1号
(72)発明者 粟屋 信義
東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本電信電話株式会社内
(72)発明者 石井 仁
東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本電信電話株式会社内
(74)代理人 100064621
弁理士 山川 政樹
審査官 斎藤 恭一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 半導体装置の配線構造の製造方法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体基板上に絶縁膜を形成する工程と、
前記絶縁膜の所定位置に溝を形成する工程と、
前記絶縁膜上と前記溝底部および側壁とにルテニウム、
オスミウム、イリジウム、もしくは、ロジウムからなる
第1の膜を化学気相成長法により形成する工程と、
前記第1の膜上に銅もしくは銅合金からなる第2の膜を
化学気相成長法により形成して前記溝を埋め込む工程
と、
前記第2の膜および前記第1の膜を、前記溝内に形成さ
れた部分を残し、前記絶縁膜表面が露出するまで削除す
る工程と、
前記削除する工程の後で、前記第1の膜および前記第2
の膜の表面に露出している部分にルテニウム、オスミウ

2

ム、イリジウム、もしくは、ロジウムからなる第3の膜
を選択的化学気相成長法により形成する工程とを少なく
とも備えたことを特徴とする半導体装置の配線構造の製
造方法。

【請求項2】 半導体基板上に絶縁膜を形成する工程
と、
前記絶縁膜の所定位置に溝を形成する工程と、
前記絶縁膜上と前記溝底部および側壁とに、ルテニウム
の酸化物、オスミウムの酸化物、イリジウムの酸化物、
もしくは、ロジウムの酸化物からなる第1の膜を化学気
相成長法により形成する工程と、
前記第1の膜上に銅もしくは銅合金からなる第2の膜を
化学気相成長法により形成して前記溝を埋め込む工程
と、
前記第2の膜および前記第1の膜を、前記溝内に形成さ

れた部分を残し、前記絶縁膜表面が露出するまで削除する工程と、
前記削除する工程の後で、前記第1の膜および前記第2の膜の表面に露出している部分にルテニウム、オスミウム、イリジウム、もしくは、ロジウムの酸化物からなる第3の膜を選択的化学気相成長法により形成する工程とを少なくとも備えたことを特徴とする半導体装置の配線構造の製造方法。

【請求項3】 半導体基板上に絶縁膜を形成する工程と、
前記絶縁膜の所定位置に溝を形成する工程と、
前記絶縁膜上と前記溝底部および側壁とにルテニウム、オスミウム、イリジウム、もしくは、ロジウムからなる第1の膜を無電界メッキ法により形成する工程と、
前記第1の膜上に銅もしくは銅合金からなる第2の膜をメッキ法により形成して前記溝を埋め込む工程と、
前記第2の膜および前記第1の膜を、前記溝内に形成された部分を残し、前記絶縁膜表面が露出するまで削除する工程と、
前記削除する工程の後で、前記第1の膜および前記第2の膜の表面に露出している部分にルテニウム、オスミウム、イリジウム、もしくは、ロジウムからなる第3の膜を選択的無電界メッキ法により形成する工程とを少なくとも備えたことを特徴とする半導体装置の配線構造の製造方法。

【請求項4】 請求項1記載の半導体装置の配線構造の製造方法において、

前記第1の膜は、ルテニウム、オスミウム、イリジウム、もしくは、ロジウムのカルボニル化合物、 β ケトナート化合物、または、シクロペンタジニエル化合物を原料とした化学気相成長法により形成し、

前記第2の膜は、銅または銅を主成分とする β ケトナート化合物を原料とした化学気相成長法により形成することを特徴とする半導体装置の配線構造の製造方法。

【請求項5】 請求項2記載の半導体装置の配線構造の製造方法において、

前記第1の膜は、ルテニウム、オスミウム、イリジウム、もしくは、ロジウムのカルボニル化合物、 β ケトナート化合物、または、シクロペンタジニエル化合物を原料とした酸化性雰囲気における化学気相成長法により形成し、

前記第2の膜は、銅または銅を主成分とする β ケトナート化合物を原料とした化学気相成長法により形成することを特徴とする半導体装置の配線構造の製造方法。

【請求項6】 請求項3記載の半導体装置の配線構造の製造方法において、

前記第1の膜は、前記絶縁膜表面にルテニウム、オスミウム、イリジウム、もしくは、ロジウム、またはそれらの酸化物からなる触媒核を担持したあと、無電界メッキ法により形成し、

前記第2の膜は、無電界メッキ法もしくは電界メッキ法により形成することを特徴とする半導体装置の配線構造の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、銅を配線主材料として用いる半導体装置の配線構造およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 アルミ配線を用いたシリコン半導体集積回路において、配線遅延の回路性能への影響や、配線のエレクトロマイグレーションによる信頼性の低下が深刻化している。まず、配線による信号の遅延としては、配線抵抗に起因するものがある。この解消には、電気抵抗の低い材料を用いるようにすればよい。また、信号遅延としては、配線容量に起因するものがある。これは、高密度に集積された配線間ににおける配線容量に起因する遅延である。この配線容量の低減のためには、配線の横だけでなく厚さ方向の微細化が必要となる。したがって、配線容量に起因する信号遅延を抑制しようとすると、配線に流れる電流が増大することになり、エレクトロマイグレーションが起きやすい状態となる。

【0003】 以上の問題点を解消するために、アルミニウムに変わる配線材料として、電気抵抗が低くマイグレーション耐性を有する銅が有望とされている（特開平2-256238号公報）。ここで、銅はシリコン酸化物中を拡散してトランジスタ素子に悪影響を与えることや、絶縁膜との密着性が弱いことなどから、銅による配線を形成する場合、その下地にタンタルや窒化チタンや窒化タンタルからなる下地膜を配置し、銅の拡散を防止し、配線と絶縁膜との密着性を向上させるようにしていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、現在LSIの多層配線では、層間の接続孔のアスペクト比（孔の深さ／孔径）は年々高くなる傾向にある。したがって、微細な径のアスペクト比の高い接続孔に配線材料を埋め込むことになる。ところで、接続孔に前述した銅および下地膜を埋め込む場合、スパッタリングや化学気相成長法またはメッキ法などによる成膜技術が用いられる。しかし、埋め込む孔が微細な径の高アスペクト比となると、以下に説明することによりスパッタリングによる成膜方法では限界がある。

【0005】 スパッタリングによる成膜では、ターゲットより飛来してくる成膜材料の粒子が、成膜対象の面に到達することでその成膜材料による膜が形成されいく。一方で、接続孔のアスペクト比が高くなりその径が微細化していくと、上方から接続孔の底部を見込める角度幅が小さくなっていく。したがって、接続孔のアスペクト比が高くなりその径が微細化していくと、スパッタ

リングにより飛来する粒子がその接続孔底部に到達しにくくなる。そして、成膜粒子が接続孔底部に届かなければ、接続孔を成膜材料で埋め込むことができなくなる。

【0006】以上のことに対して、化学気相成長法またはメッキ法では、成膜材料が孔底部に届かなくなることが原理的に発生しないため、より高集積化した多層配線における接続孔へは、化学気相成長法またはメッキによる成膜が必要になってくる。ところが、タンタルは化学気相成長法やメッキ法で成膜することが困難である。また、それらの技術でタンタル膜が形成できたとしても、タンタルは空気中で酸化されやすいため、この上に銅配線形成のための銅を化学気相成長法やメッキ法で成膜するときに、タンタル膜表面に酸化膜が形成されてしまう。タンタルの酸化膜は絶縁体であるため、下地膜と配線との間の層間接続の抵抗が高くなってしまう。

【0007】一方、窒化チタンや窒化タンタルは化学気相成長法で成膜することが可能であり、空気中で酸化することはない。しかし、化学気相成長法で成膜した窒化チタンや窒化タンタルは電気抵抗が高くなってしまう。また、窒化チタンや窒化タンタルはメッキ法により成膜することが非常に困難である。そして、窒化チタン上に堆積した銅の密着性は、十分な強度を持っていない。したがって、この発明は、以上のような問題点を解消するためになされたものであり、銅を配線材料として用いた多層配線構造において、銅との密着性が高く接触抵抗の小さい材料を下地膜とした、銅の拡散を防ぐために用いられる膜を、より微細な径で高アスペクト比となった接続孔内に形成しやすくすることを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】この発明の半導体装置の配線構造の製造方法は、まず、半導体基板上に形成された絶縁膜の所定位置に溝を形成した後、その絶縁膜上と溝底部および側壁とにルテニウム、オスミウム、イリジウム、もしくは、ロジウムからなる第1の膜を化学気相成長法により形成する。ついで、第1の膜上に銅もしくは銅合金からなる第2の膜を化学気相成長法により形成して溝を埋め込み、第2の膜および第1の膜を、溝内に形成された部分を残して絶縁膜表面が露出するまで削除する。そして、その削除した後で、第1の膜および前記第2の膜の表面に露出している部分にルテニウム、オスミウム、イリジウム、もしくは、ロジウムからなる第3の膜を選択的化学気相成長法により形成するようにした。以上説明したように、化学気相成長法により第1および第2の膜を形成するので、溝内底部にまで第1の膜および第2の膜が充填される。

【0009】そして、この発明の半導体装置の配線構造の製造方法は、まず、半導体基板上に形成された絶縁膜の所定位置に溝を形成した後、その絶縁膜上と溝底部および側壁とにルテニウム、オスミウム、イリジウム、もしくは、ロジウムからなる第1の膜を無電界メッキ法に

より形成する。ついで、第1の膜上に銅もしくは銅合金からなる第2の膜をメッキ法により形成して溝を埋め込み、第2の膜および前記第1の膜を、溝内に形成された部分を残して絶縁膜表面が露出するまで削除する。そして、その削除した後で、第1の膜および前記第2の膜の表面に露出している部分にルテニウム、オスミウム、イリジウム、もしくは、ロジウムからなる第3の膜を選択的無電界メッキ法により形成するようにした。以上説明したように、メッキ法により第1および第2の膜を形成するので、溝内底部にまで第1の膜および第2の膜が充填される。

【0010】

【発明の実施の形態】以下この発明の実施の形態を図を参照して説明する。

実施の形態1

図1は、この発明の実施の形態1における半導体装置の配線構造の一部を示す断面図であり、基板101上には図示していないがトランジスタ等の素子が形成され、その上に層間絶縁膜102を介して、銅もしくは銅合金からなる配線103が形成されている。そして、この配線103は、バリア膜104によって被覆されている。これらの構成の中で、層間絶縁膜102は例えば、二酸化珪素、三窒化珪素、リンガラス、ポロンリンガラス、または、有機系の低誘電率絶縁材料から構成すればよい。また、配線部分は、例えばダマシン法による埋め込み配線形成法や、配線材料を成膜した後で所定形状に加工するドライエッチング法などにより形成すればよい。そして、バリア膜104としては、ルテニウム、オスミウム、イリジウム、および、ロジウムいずれかの金属を用いるようにすればよい。

【0011】以下、この実施の形態1における配線構造の製造方法について説明する。まず、図2(a)に示すように、基板201上に絶縁膜202を介して第1層配線203が形成された状態で、公知の方法(ダマシン法)により、所定位置に接続孔205および2層配線が形成される溝206を層間絶縁膜204に同時に形成する。ここで、溝206は紙面に直角にのびており、また第1層配線203と直角な関係となっている。なお、図2には示していないが、基板201の他の領域には、トランジスタなどの素子が形成されている。

【0012】ついで、図2(b)に示すように、金属膜207を以下に説明することにより形成する。この金属膜207の形成は、化学気相成長法を用い、原料としてカルボニル系材料のルテニウムカルボニウム[Ru(CO)_x]を用い、基板201の加熱温度は200~400°C程度として行う。すなわち、ルテニウムカルボニウムを加熱された基板201上に導入することで、ルテニウムカルボニウムを熱分解し、層間絶縁膜204表面にルテニウムを析出させる。この結果、層間絶縁膜204表面には、ルテニウムからなる金属膜207(第1の

膜)が形成されることになる。

【0013】ここで、上述では、金属膜207としてルテニウムを用いるようにしたが、これに限るものではなく、オスミウム、イリジウム、ロジウムを用いるようにしても同様である。この場合、化学気相成長を行うときのカルボニル系材として、オスミウムカルボニル[Os(CO)₃]、イリジウムカルボニウム[Ir(CO)₃]もしくは[Ir(CO)₂Cl]、ロジウムカルボニル[Rh(CO)₃]を用いるようにすればよい。また、熱分解による化学気相成長法の原料として、シクロペントタジニエル系の原料を用いるようにしてもよい。例えば、ビスシクロペントタジニエルルテニウム[Ru(C₅H₉)₂]を用い、基板温度を400～600°Cとし、ルテニウムを析出させることができる。

【0014】一方、βケトナート系化合物を化学気相成長原料としてもよい。この場合、水素雰囲気中で基板温度を300～600°Cとして、導入した成膜原料を還元することにより金属膜を析出堆積させて膜形成を行う。このとき、水蒸気もしくはアルコールを添加することで、堆積速度を速めることができる。また、水素プラズマ中もしくは水素ラジカルが導入された状態で、それらの成膜を行うようにすれば、成膜時の基板温度を100～200°C低下させることができるとなる。この水素還元による化学気相成長では、例えば、ルテニウムアセチルアセトナト[Ru(C₃H₇O₂)₃]、オスミウムアセチルアセトナト[Os(C₃H₇O₂)₃]、イリジウムアセチルアセトナト[Ir(C₃H₇O₂)₃]、もしくは、ロジウムアセチルアセトナト[Rh(C₃H₇O₂)₃]を用いるようにすればよい。また、それらのフッ化炭素の誘導体を、原料として用いるようにすればよい。その一例として、ルテニウムヘキサフロロアセチルアセトナト[Ru(C₃F₇H₇O₂)₃]がある。

【0015】引き続き、図2(c)に示すように、銅ヘキサフロロアセチルアセトナトビニルトリメチルシランの不均化反応による化学気相成長法で、金属膜207上に銅膜208(第2の膜)を堆積形成し、接続孔205および溝206内をそれらで埋め込む。なお、ここでは銅膜を形成するようにしたが、銅合金の膜を形成するようにしてもよい。ついで、化学機械研磨により銅膜208および金属膜207の平坦部を、層間絶縁膜204の表面が露出するまで除去する。この結果、図3(d)に示すように、バリアメタル207aに側面および下面が覆われた、第2層配線としての銅配線208aが形成される。

【0016】ついで、銅配線208aおよびその側面で表面に露出しているバリアメタル207a上に、以下に示すことにより選択的にバリアメタル207b(第3の膜)を形成する。このバリアメタル207bの形成では、前述した、シクロペントタジニエル系の材料もしくはβケトナート系の材料を用いた化学気相成長法により金

属膜を形成することで行う。すなわち、この化学気相成長では、層間絶縁膜204の表面には金属膜が形成されず、銅配線208aおよびその側面で表面に露出しているバリアメタル207a上に選択的に金属膜が形成され、これがバリアメタル207bとなる。

【0017】なお、βケトナート系材料を用いた化学気相成長では、その原料とともにヘキサフロロアセチルケトンを、反応系に同時に供給するようにすれば、それら選択性の維持に効果的である。そして、以上示したようにして第2層配線を形成した後、それらの上にバシベーション膜を形成するようにしてもよく、場合によっては、さらに層間絶縁膜を形成して第3層配線を形成するようにし、多層配線構造を構成するようにしてもよい。

【0018】実施の形態2

なお、上記実施の形態1においては、化学気相成長法により、バリア膜を形成するための金属膜、および、銅配線層を形成するための銅膜を形成するようにしたが、これに限るものではなく、それらをメッキ(無電界メッキ)により形成するようにしてもよい。この場合、図2

20 (a)に示すように、層間絶縁膜204の所定位置に接続孔205および第2層配線が形成される溝206を形成した後、まず、以下に説明するように、層間絶縁膜204表面に無電界メッキの析出核となるメッキ触媒を形成する。なお、以下ではこれらのことと「担持する」と表現する。

【0019】この担持としては、例えば、ベンタン溶媒にルテニウムのπ-アリル錯体が溶解している前処理液に、メッキ対象の基板を浸漬する。ついで、その基板を水素気流中で約100°Cに加熱することで焼成し、ついで、酸素気流中にさらすことで金属膜を形成する表面に吸着している析出核としてのルテニウムを酸化する。以上のことにより、前処理として、金属膜を形成する層間絶縁膜表面に、メッキの析出核となるメッキ触媒が形成されたことになる。

【0020】ついで、この表面が担持された基板をメッキ液に浸漬することで、層間絶縁膜204表面にルテニウムからなる金属膜207を形成する。このメッキ液としては、塩化ルテニウムもしくは硫酸ルテニウムの水和物と、塩酸ヒドラジン[N₂H₄·HCl]などの還元剤とを溶かした水溶液を用いるようにすればよい。これらの、メッキ液組成およびメッキ条件は、公知の金属メッキ法を用いるようにすればよい。そして、この金属膜207が形成された表面に、やはり、公知の銅メッキ法により銅膜208を形成すればよい。なお、銅のメッキとしては無電界メッキの他に、電界メッキを用いるようにしてもよい。

【0021】以上説明したことにより、前述した実施の形態1における化学気相成長法と同様に、金属膜207および銅膜208の形成が行える。なお、ここでは、金属膜としてルテニウムを形成するようにしたが、これに

限るものではなく、オスミウム、イリジウム、もしくは、ロジウムの塩化物もしくは硫化物の水和物によるメッキ液を用いてそれらの金属膜をメッキするようにしてよい。また、担持材料としてルテニウムのペーアリル錯体を用いるようにしたが、これに限るものではなく、有機溶媒に可溶な他の有機金属錯体を用いるようにしてよい。また、有機溶媒としてベンタノンを用いるようにしたが、他の有機溶媒を用いるようにしてもよい。なお、この場合、常温で揮発性を有するものが好ましい。

【0022】この後、前述した実施の形態1と同様に、化学機械研磨により銅膜208および金属膜207の平坦部を、層間絶縁膜204の表面が露出するまで除去する。この結果、図3(d)に示すように、バリアメタル207aに側面および下面が覆われた、第2層配線としての銅配線208aが形成される。そして、銅配線208aおよびその側面で表面に露出しているバリアメタル207a上に、以下に示すことにより選択的にバリアメタル207bを形成する。このバリアメタル207bの形成では、前述した、担持することなく、基板201をメッキ液に浸漬することで行う。ここでは、銅配線208aおよびその側面で表面に露出しているバリアメタル207aの表面は金属が露出していることになるので、前述したメッキ液にその表面がふれることで、そこにはルテニウムがメッキされる。しかし、ここでは担持されていないので、層間絶縁膜204の露出している表面にはメッキがされない。

【0023】なお、このバリアメタル207bは、ルテニウムをメッキすることで形成するようにしたが、これに限るものではなく、バリアメタル207aと同様に、オスミウム、イリジウム、ロジウムをメッキするよりもよいことはいうまでもない。そして、以上示したようにして第2層配線を形成した後、それらの上にバシベーション膜を形成するようにしてよく、場合によっては、さらに層間絶縁膜を形成して第3層配線を形成するようにし、多層配線構造を構成するようにしてよい。

【0024】実施の形態3

ところで、上記実施の形態1、2においては、銅配線のバリア膜としてルテニウム、オスミウム、イリジウム、もしくは、ロジウムからなる金属を用いるようにしたが、これらに限るものではなく、それらの酸化物を用いるようにしてよい。このように、それら金属の酸化物を下地膜として用いる場合、それら金属の酸化物からなる膜は、化学気相成長法を用いて成膜すればよい。この場合、原料は実施の形態1において掲げたものを用いるようにすればよい。ただし、成膜雰囲気に酸素を同時に導入する。このことにより、金属酸化膜の形成が可能となる。ここで、酸化物の成膜をより効率よく行うためには、高周波放電などにより酸素のプラズマを生成させた状態とすればよい。この酸素プラズマを用いて金属酸化

物の成膜を行うようにすれば、成膜時の基板温度を低下させることができる。

【0025】実施の形態4

ところで、上述では、銅配線の側面および底面にバリア膜を配置するようにしたが、これに限るものではなく、図4に示すように、バリア膜104と層間絶縁膜102との間に、タンタルまたはチタンもしくは窒化チタンからなる分離膜105を設けるようにしてよい。なお、図4において、他の符号は図1と同様である。また、バリア膜104に酸化膜を用いる場合、分離膜105としてルテニウム、オスミウム、イリジウム、ロジウム、または、タンタル、チタン、もしくは、窒化チタンを用いるようにしてよい。

【0026】

【発明の効果】以上説明したように、この発明では、半導体基板上に絶縁膜を介して形成された銅もしくは銅合金からなる配線層と、その配線層を覆うように形成されたルテニウム、オスミウム、イリジウム、もしくは、ロジウム、または、それらの酸化物からなるバリア膜とを備える配線構造を、次に示すようにして製造するようにした。すなわち、まず、半導体基板上に形成された絶縁膜の所定位置に溝を形成した後、その絶縁膜上と溝底部および側壁とにルテニウム、オスミウム、イリジウム、もしくは、ロジウムからなる第1の膜を化学気相成長法もしくは無電界メッキ法により形成する。ついで、第1の膜上に銅もしくは銅合金からなる第2の膜を化学気相成長法もしくはメッキ法により形成して溝を埋め込み、第2の膜および第1の膜を、溝内に形成された部分を残して絶縁膜表面が露出するまで削除する。そして、その削除した後で、第1の膜および前記第2の膜の表面に露出している部分にルテニウム、オスミウム、イリジウム、もしくは、ロジウムからなる第3の膜を選択的化学気相成長法や選択的な無電界メッキ法により形成するようにした。

【0027】以上示したことにより、この発明の半導体装置の配線構造では、配線層と絶縁膜とはバリア膜で分離され、配線層から絶縁膜へ銅が拡散することがない。加えて、それらの構造を形成する上で、金属膜の形成を化学気相成長法もしくはメッキ法により行うようにしたので、たとえ微細で深い溝であっても、溝底部にまでバリア膜は形成され、そして、その溝を埋めるように配線層が形成される。また、バリア膜はルテニウム、オスミウム、イリジウム、もしくは、ロジウム、または、それらの酸化物から構成するようにしたので、配線層と絶縁膜との間の密着性を向上させることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 この発明の実施の形態1における半導体装置の配線構造の一部を示す断面図である。

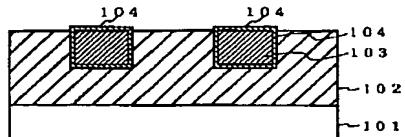
【図2】 この発明の配線構造の製造方法を説明する断面図である。

11

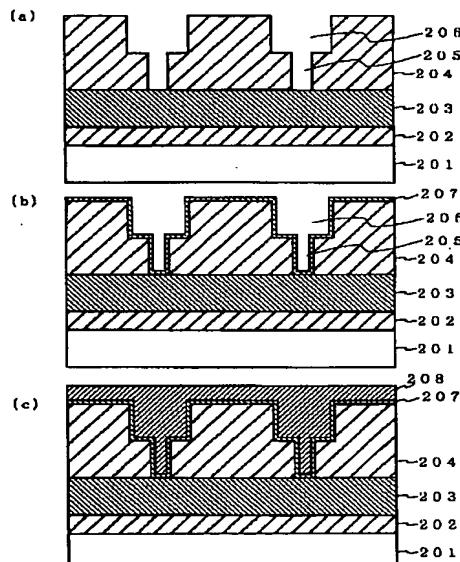
【図3】 図2に続く、この発明の配線構造の製造方法を説明する断面図である。

【図4】 この発明の実施の形態4における半導体装置の配線構造の一部を示す断面図である。 *

【図1】



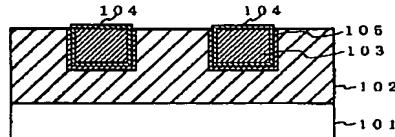
【図2】



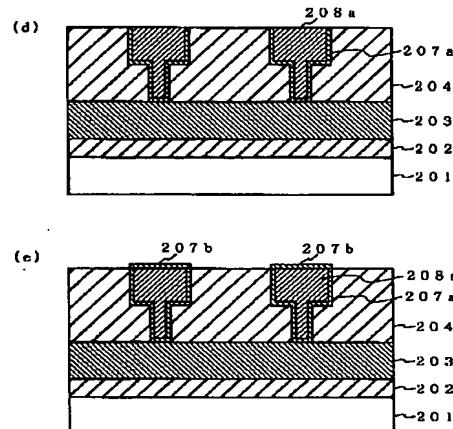
* 【符号の説明】

101…基板、102…層間絶縁膜、103…配線、104…バリア膜、105…分離膜。

【図4】



【図3】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開 平8-316233 (J P, A)
 特開 平4-343455 (J P, A)
 特開 平8-222569 (J P, A)
 特開 平5-218035 (J P, A)
 特開 平6-140393 (J P, A)
 特開 平8-264538 (J P, A)
 特開 昭62-207868 (J P, A)
 特開 平4-218919 (J P, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., D B名)
 H01L 21/28 - 21/288
 H01L 21/3205 - 21/3213
 H01L 21/768